

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 22 b, 3/00

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.:

40 a, 3/00

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 2 348 005

Aktenzeichen: P 23 48 005.9

Anmeldetag: 24. September 1973

Offenlegungstag: 25. Juli 1974

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: 25. September 1972

③3

Land: Großbritannien

③1

Aktenzeichen: 44222-72

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Gewinnung von Kupfer und/oder Zink aus Abfällen

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Albright & Wilson Ltd., Oldbury, Warley, Worcestershire
(Großbritannien)

Vertreter gem. § 16 PatG: Boettner, E., Dr.-Ing.; Müller, H.-J., Dipl.-Ing.;
Berendt, Th., Dipl.-Chem. Dr.; Patentanwälte, 8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt: Holker, Kenneth Urmston, Kidderminster,
Worcestershire (Großbritannien)

Rechercheantrag gemäß § 28 a PatG ist gestellt

DT 2 348 005

2348005

Albright & Wilson Ltd., P.O. Box 3,
Oldbury, Warley, Worcestershire, England

Verfahren zur Gewinnung von Kupfer und/oder Zink aus
Abfällen

Die Erfindung betrifft die Gewinnung von Kupfer und/oder Zink aus Abfällen. Die Erfindung ist anwendbar auf die Gewinnung von Kupfer und/oder Zink aus verschiedenen billigen, diese in geringen Mengen enthaltenden Erzen, Schrott und Nebenprodukten der Industrie, welche nicht leicht mittels üblicher Aufbereitungsverfahren behandelt werden können.

Es ist bekannt, Kupfer aus Stoffen mit niedrigem Kupfergehalt, wie Bergwerks-Rückständen und Abraumhalden mittels Lösungen auszulaugen, die einen hohen Ammoniakgehalt haben, und das Kupfer aus der Lösung durch Verdampfen oder Abstreifen des Ammoniaks mit Dampf zu gewinnen. Andere Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus der Lösung sind ebenfalls bekannt, wie das Ansäuern mit anschließender Zementierung oder Elektrolyse. Diese Verfahren leiden an dem Nachteil, daß entweder aufwendige Vorrichtungen zur Erleichterung der Gewinnung unter Rückführung des Ammoniaks erforderlich sind oder dass die Ammoniak enthaltenden Laugen verloren-

2348005

gehen.

Es wurde ein verbessertes, vereinfachtes Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus den genannten Stoffen mit niedrigem Kupfergehalt gefunden, das die Notwendigkeit zur Verwendung komplexer Vorrichtungen umgeht und es erlaubt, die Laugen zurückzuführen, wobei die Ammoniakverluste auf einem Minimum gehalten werden. Das Verfahren gestattet, Kupfer aus Stoffen zu gewinnen, die Eisen, Messing und andere Metalle enthalten und bei den üblichen Auslaugverfahren stören können und gestattet die Gewinnung des Kupfers in großer Reinheit. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die zur Durchführung des Verfahrens verwendete Anlage aus normalem Flußstahl hergestellt werden kann, da die Korrosion durch den Angriff der an Ammoniak verarmten Lösung gering ist.

Es wurde gefunden, daß Kupfer enthaltende Abfälle mit einer wäßrigen Lösung ausgelaugt werden können, die Ammoniumbicarbonat enthält. Die erhaltene Ablauge kann, falls erforderlich, nach dem Filtrieren anschließend mit Kohlendioxyd gesättigt werden, wobei Ammoniumbicarbonat in der Lösung regeneriert wird und basisches Kupfercarbonat ausgefällt wird. Nach dem Filtrieren kann die Ammoniumbicarbonat enthaltende Lauge erneut zum Auslaugen von weiterem Kupfer enthaltenden Material verwendet werden.

Das Verfahren ist ebenfalls anwendbar auf die Gewinnung von Zink aus dieses in geringen Mengen enthaltenden

409830/0697

2348005

metallischen und oxydischen Rückständen und kann auch verwendet werden, um Kupfer in wirksamer Weise aus Material zu gewinnen, das Kupfer und Zink im Gemisch enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist demgemäß dadurch gekennzeichnet, daß Kupfer und/oder Zink enthaltende Abfälle gemäß der gegebenen Definition mit einer wäßrigen Ammoniumbicarbonatlösung in Gegenwart von Sauerstoff in Berührung gebracht werden und aus den Abfällen das Kupfer und/oder Zink in Form ihrer Ammin-Komplexe ausgelaugt wird.

Vorzugsweise wird als Sauerstoff atmosphärischer Sauerstoff verwendet, der durch Lüftung der Lauge zur Verfügung gestellt wird.

Unter "Abfälle" werden z.B. Kupfer und/oder Zink enthaltende Metallgemische in der Form von Schrott, Abfälle von elektrischen Vorrichtungen, oxydische Erze, Abbaurückstände, mineralische Abraumbestandteile, Legierungen, Schlacken und der Schrott, der bei der Herstellung und Formgebung von Metallen gebildet wird, verstanden. In einer typischen Form enthält der Abfall andere Metalle oder nicht-metallische Verunreinigungen. Die Erfindung ist insbesondere anwendbar auf Schrott, der Eisen und/oder Legierungen auf Eisenbasis enthält. Der Ausdruck "Kupfer und/oder Zink enthaltend" besagt, daß Kupfer und/oder Zink als freie Metalle entweder für sich oder in Gemischen oder in einer Legierung oder in Form ihrer Oxyde vorhanden sind. Um eine zufrieden-

409830/0697

stellende wirtschaftliche Gewinnung zu erzielen, wenn von grobkörnigen Stoffen ausgegangen wird, ist es erforderlich, daß der Abfall in geeigneter Weise gemahlen oder zerkleinert wird, damit ein ausreichender Kontakt zwischen dem Kupfer und/oder Zink und der Ammoniumbicarbonatlösung sichergestellt wird. Das Ausmaß und die Art der Zerkleinerung hängt von der Natur des Abfalls ab. In den Fällen, in denen das Kupfer und/oder Zink etwas schwierig zugänglich sind, wie dies bei isolierten Drähten der Fall ist, wird häufig bevorzugt, die Abfälle in Gegenwart der Bicarbonatlösung zu mahlen. Alternativ können die Abfälle auch vor der Berührung mit der belüfteten Ammoniumbicarbonatlösung in Teile aufgebrochen werden. In jedem Fall ist es allgemein bevorzugt, sicherzustellen, daß zwischen dem Abfall und der Lösung durch Rühren des Abfalls und/oder Zirkulieren der Lösung durch den Abfall eine relative Bewegung erzeugt wird, um den Ablauf der Reaktion zwischen den 3 Phasen zu fördern.

Zwar arbeitet das erfindungsgemäße Verfahren in gewissem Ausmaß bei jeder Konzentration von Ammoniumbicarbonat in der zum Auslaugen verwendeten Lösung, jedoch enthält gewöhnlich die Lauge 5 bis 250 g pro Liter, vorzugsweise 50 bis 150 g pro Liter Ammoniumbicarbonat, z.B. 100 g pro Liter. Der pH-Wert kann vorzugsweise 8,3 bis 9,5 betragen. Die Gegenwart von überschüssigem Ammoniak ist nicht erforderlich und wenn das Verfahren mit Schrott betrieben wird, der Eisenmaterial enthält, ist dies unzweckmäßig, da gefunden wurde, daß die Bildung von Eisenhydroxid durch die Gegenwart von überschüssigen Carbonationen inhibiert wird. Die

Lösung wird vorzugsweise belüftet gehalten, z.B. durch Durchblasen von Luft durch den Eingangsstrom einer zirkulierenden Lösung. Die Temperatur der Lösung liegt zweckmäßig bei Umgebungstemperatur, jedoch kann das Verfahren in einem weiten Temperaturbereich zwischen dem Gefrierpunkt und dem Siedepunkt der Lösung arbeiten. Es ist jedoch aus wirtschaftlichen Gründen nicht zweckmäßig, das Verfahren außerhalb eines Bereichs von 0 bis 45° C durchzuführen.

- Der Kontakt zwischen der Lösung und den Abfällen kann aufrechterhalten werden, bis eine ausreichende Konzentration von Kupfer und/oder Zink bis zur Sättigung erreicht worden ist. Gemäß einem typischen Beispiel wird bei Verwendung einer Lösung mit 100 g/pro Liter Ammoniumbicarbonat 20 bis 30 g/pro Liter Kupfer und/oder 6 bis 9 g/pro Liter Zink gelöst. Bei Verwendung von Lösungen, die 150 g/pro Liter Ammoniumbicarbonat enthalten, können bis zu 46 g/Liter Kupfer und/oder 14 g/Liter Zink gelöst werden. Bei Verwendung von Lösungen, die bis zu 250 g/Liter Ammoniumbicarbonat enthalten, können Konzentrationen bis zu 71,7 g/Liter Kupfer erzielt werden, jedoch kann eine solche Lösung nur durch stufenweises Zugeben von Ammoniumbicarbonat erhalten werden und neigt dazu, instabil zu sein, wenn sie gebildet ist. Wenn die Konzentration von Kupfer und/oder Zink einen ausreichenden Wert erreicht hat, um eine wirtschaftliche Gewinnung zu gestatten, kann die Lösung von dem restlichen Abfall z.B. durch Filtrieren abgetrennt werden und Kupfer und/oder Zink können isoliert werden. Es sind verschiedene Isolierungsverfahren, einschließlich dem Ansäuern mit anschließender

2348005

Zementierung oder Elektrolyse und Verdampfung möglich. Das bevorzugte Verfahren besteht jedoch darin, Kohlendioxyd zuzusetzen, das Kupfer und/oder Zink in Form ihrer basischen Carbonate auszufällen und die Lauglösung zu regenerieren. Das ausgefällte Carbonat kann durch Filtrieren abgetrennt werden und die regenerierte Lösung kann in dem Auslaugverfahren erneut verwendet werden.

Die Carbonate von Kupfer und Zink können im pH-Wert-Bereich 8,0 bis 7,2 ausgefällt werden. Es ist möglich, in wirksamer Weise das gesamte Zink aus Laugen auszufällen, die lediglich Zink enthalten, durch ein einfaches Gaseinleitungsverfahren bei Atmosphärendruck. Ein wirksameres Verfahren bezüglich des Zeitaufwandes und der Nutzbarmachung von gasförmigem Kohlendioxyd besteht jedoch darin, das Eingasen bei erhöhtem Druck vorzunehmen. Eine zufriedenstellende Ausfällung findet z.B. dann statt, wenn ein Gesamtdruck von 2 Atmosphären verwendet wird, jedoch können auch Drücke oberhalb dieses Werts verwendet werden. Wenn Kupfer allein in der Lauge vorhanden ist, können durch Eingasen bei 1 Atmosphäre Druck bis zu 60% des vorhandenen Kupfers ausgefällt werden. Um bessere Ausbeuten an Kupfer zu erzielen, ist es jedoch zweckmäßig, die Stufe des Eingasens von Kohlendioxyd bei erhöhten Drücken durchzuführen, vorzugsweise bei 2 Atmosphären Gesamtdruck oder darüber. Der größte Teil des Kupfers wird dabei ausgefällt und die kleine Menge, die noch in der Lösung zurückbleibt, ist annehmbar, weil bei der erneuten Verwendung der Lösung in der Auslaugstufe die Auflösungsgeschwindigkeit der Abfälle durch dessen Gegenwart verbessert wird.

409830/0697

2348005

Wenn sowohl Kupfer als auch Zink in der Lösung vorhanden sind, neigt das Zink dazu, bevorzugt bei höherem pH-Wert auszufallen, so daß eine rohe Auftrennung von Zink und Kupfer hierdurch möglich wird. Eine zinkreiche Fraktion wird bei einem pH-Wert zwischen 8,0 und 7,7 erhalten und eine kupferreiche Fraktion bei dem pH-Wert zwischen 7,7 bis 7,2.

Die zinkreiche Fraktion kann jedoch eine große Menge Kupfer in Lösung enthalten und, obwohl die zweite Fraktion überwiegend aus Kupfer besteht,^{es} kann eine Verunreinigung mit Zink auftreten. Außerdem ist es schwierig, wirtschaftlich wesentliche Mengen des Kupfers, das in der Lösung nach der Entfernung des Zinks zurückbleibt, zu entfernen.

Um daher Kupfer in annehmbarer Reinheit und Menge aus Lösungen zu gewinnen, die sowohl Zink- wie Kupferamminkomplexe enthalten, wird vorzugsweise ein zweistufiges Eingasverfahren mit Kohlendioxyd verwendet. Die erste Stufe besteht in der Einführung von Kohlendioxydgas bei einem relativ niedrigen Druck von z.B. unter 1,5 Atmosphären, vorzugsweise bei Atmosphärendruck, um praktisch die gesamte Zinkmenge und bis zu 60% des Kupfers in der Lösung auszufällen. Der Niederschlag wird danach aus der Lösung durch Filtrieren oder andere geeignete Maßnahmen entfernt, und die Lösung wird dann der Einführung von Kohlendioxydgas bei einem relativ hohen Druck von z.B. über 1,5 Atmosphären und vorzugsweise 2 Atmosphären unterworfen.

409830/0697

Der Niederschlag, der beim ersten Eingasen bei relativ niedrigem Druck erhalten wird, wird danach vorzugsweise in dem Filtrat aus der zweiten Eingasungsstufe gelöst, das nach dem Einstellen des pH-Wertes durch Belüften der Lösung und einem kleinen Zusatz von Ammoniak zur Ergänzung der Verluste an die Atmosphäre und zur Ergänzung der Lösung auf das ursprüngliche Gleichgewicht von Ammoniumionen und Bicarbonationen vorzugsweise erneut verwendet, um weiteres Abfallmaterial auszulaugen.
wird

Der Zinkgehalt der Lauge wird auf einen maximalen Löslichkeitsgrenzwert ansteigen, wonach das Zink aus der Lösung ausgefällt wird. Somit kann vor der anschließenden ersten Eingasungsstufe bei Atmosphärendruck in dieser Weise ausgefalltes Zinkcarbonat durch Filtrieren entfernt werden. Der Niederschlag in dieser Stufe ist jedoch häufig mit anderen Bestandteilen des Abfalls verunreinigt.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Es wurden 11 kg Schrott enthaltend 10 Gew.-% Kupfer, Rest 65 Gew.-% Stahl, 10 Gew.-% Eisen, 15 Gew.-% Aluminium in einer Kugelmühle zerkleinert. Gleichzeitig wurden 40 Liter einer belüfteten Lösung enthaltend 100 g Ammoniumbicarbonat je Liter sowie 2 g Kupfer je Liter durch die Mühle zirkulieren gelassen. Nach 8 Stunden war der Kupfergehalt der Lösung auf 24,2 g Kupfer je Liter angestiegen, was einer vollständigen Extraktion des Kupfers aus dem Schrott entspricht.

2348005

Die Lösung wurde filtriert zur Entfernung von nicht umgesetztem Stahl, Eisen und Aluminium und dann mit Kohlendioxyd begast, bis die Kupferkonzentration 4,0 g Kupfer je Liter abfiel. Nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen bei 120° C enthielt der Niederschlag 56,4% Kupfer. Die theoretische Menge für basisches Kupfercarbonat $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ hätte 57,5% Kupfer betragen.

Beispiel 2

Es wurde Schrott mit niedrigem Kupfergehalt, enthaltend 5 Gew.-% Kupfer, 1 Gew.-% Messing, 15 Gew.-% Aluminium, 60 Gew.-% Eisen, Rest Kunststoffe und andere Nichtmetalle, zerkleinert und mit einer belüfteten Lösung ausgelaugt, die 100 g/Liter Ammoniumbicarbonat enthielt. Das Auslaugen wurde fortgesetzt, bis die Kupferkonzentration in der Lösung 29 g/Liter erreicht hatte. Die Zinkkonzentration in der Lösung zu dieser Zeit betrug 1 g/Liter, herstammend aus der Auflösung des Messings. Der teilweise extrahierte Schrott wurde danach aus der Lauge durch Abfiltrieren entfernt und in die Ablauge wurde Kohlendioxydgas bei einem Gesamtdruck von 1 Atmosphäre eingeleitet. Nach 6 Stunden wurde der Niederschlag, der im wesentlichen alles Zink und 60% des Kupfers in Lösung enthielt, durch Filtrieren entfernt. In das Filtrat wurde weiter Kohlendioxydgas bei einem Gesamtdruck von 2 Atmosphären eingeleitet. Nach 10 Stunden war die Kupferkonzentration in der Lösung auf 3 g/Liter abgefallen, und der Niederschlag von Kupfercarbonat wurde durch Filtrieren entfernt. Dieser Niederschlag enthielt weniger als 0,1% Zink.

Der pH-Wert der Lösung aus dem zweiten Eingasen wurde

2348005

anschließend durch Eingasen bei Atmosphärendruck und einem kleinen Zusatz von Ammoniak auf die ursprüngliche Konzentration zurückgebracht. Diese regenerierte Lösung wurde verwendet, um den gemischten Niederschlag aus der ersten Eingasungsstufe erneut zu lösen. Nach dem Auflösen des Niederschlaggemisches wurde die Lösung erneut zum Auslaugen eines Gemisches des teilweise extrahierten Schrotts aus dem vorhergehenden Schritt und von neuem Schrott verwendet.

Beispiel 3

Zinkoxyd wurde in einer belüfteten Lösung von Ammoniumbicarbonat (100 g je Liter) aufgeschlämmt. Nach 8 Stunden betrug die Konzentration von Zink in dieser Lösung 6,4 g je Liter. Eine praktisch vollständige Rückgewinnung des Zinks wurde erreicht durch Ausfällen des gebildeten basischen Zinkcarbonats mit Kohlendioxyd. Der Zinkgehalt des Niederschlags betrug 54,2% gegenüber der theoretischen Menge von 55% in basischem Zinkcarbonat.

- Patentansprüche -

- 11 -

409830/0697

2348005

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Kupfer und/oder Zink aus Abfällen, wie Schrott oder diese in geringen Mengen enthaltenden Mineralien durch Auslaugen mit einer ammoniakhaltigen Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß die zum Auslaugen verwendete Lösung eine belüftete wäßrige Lösung von Ammoniumbicarbonat ist, die z.B. 50 bis 150 g je Liter Ammoniumbicarbonat und vorzugsweise eine molare Menge Kohlendioxyd, die wenigstens gleich der molaren Menge Ammoniak ist, enthält und deren pH-Wert vorzugsweise zwischen 8,3 und 9,5 liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Kupfer und/oder Zink aus der wäßrigen Lauge dadurch isoliert werden, daß die Lauge mit Kohlendioxyd, vorzugsweise unter überatmosphärischem Druck, in Berührung gebracht und Kupfer- und/oder Zinkcarbonat aus der Lösung ausgefällt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Kupfer und Zink gleichzeitig aus den Abfällen ausgelaugt werden und die Lauge mit Kohlendioxyd in 2 Stufen in Berührung gebracht wird, wobei in der ersten Stufe Kohlendioxyd bei relativ geringem Druck, z.B. Atmosphärendruck, eingeleitet wird, der ausreicht, praktisch das gesamte Zink und bis zu 60% des Kupfers auszufällen und in der zweiten Stufe Kohlendioxyd bei relativ hohem Druck, z.B. zwei Atmosphären, eingeleitet wird, der ausreicht, den Hauptteil des restlichen Kupfers auszufällen.

409830/0697

2348005

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ammoniakkonzentration der wäßrigen Lösung nach der Rückgewinnung des Metalls auf den Anfangswert gebracht und die Lösung erneut zum Auslaugen von Abfällen verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Rückgewinnung des reinen Kupferniederschlags aus der Lauge der gemischte Niederschlag von Zink und Kupfer erneut in der Lauge gelöst wird, die Ammoniakkonzentration auf den Anfangswert eingestellt wird, die Lösung erneut zum Auslaugen von Abfällen verwendet wird und diese Folge wiederholt wird, wobei etwa vor dem ersten Einleiten von Kohlendioxyd ausgefälltes Zinkcarbonat z.B. durch Filtrieren isoliert wird.

409830/0697
